PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

10-099696

(43) Date of publication of application: 21.04.1998

(51)int.Cl.

B01J 35/04 B01D 53/86 B01D 53/86 B01J 23/34 B01J 23/72 B01J 23/75 B01J 23/889 B01J 29/06 B01J 29/064

B01J 29/076

(21)Application number: 08-259924

(22)Date of filing:

30.09.1996

(71)Applicant: KOBE STEEL LTD

(72)Inventor: HAYASHI TAKASHI

ARAI KIYOSHI KOBAYASHI KOICHI

(54) CATALYTIC FORM AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalytic form which has excellent catalytic performance and can be manufactured easily and rapidly, and its manufacturing method.

SOLUTION: The catalytic form is obtained by mixing powder to be a base with catalytic powder having particle size smaller than the base powder and extrusion molding the material including the mixed powder. The catalytic form includes 10-80wt.% of the catalyst and 10-80wt.% of the base, and is formed not by sintering but by drying. The catalysts comprises manganese oxides, nickel oxides, copper oxides, high-silica zeolite, active carbon or iron oxides, and the base comprises aluminum hydroxide, talc, zeolite or silicagel. An average particle diameter of the catalytic powders is 0.5-30µ m and an average particle diameter of the base material is at least two times the diameter of the catalytic powder and 200µm or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The catalyst Plastic solid characterized by being fabricated by extrusion molding of the raw material which mixes the powder used as a base material, and the powder of a catalyst with a grain size finer than this base material powder, and contains this mixed powder.

[Claim 2] The catalyst Plastic solid according to claim 1 characterized [said catalyst] for said base material by 10 thru/or containing 80% of the weight 10 thru/or 80% of the weight.

[Claim 3] The catalyst Plastic solid according to claim 1 or 2 characterized by being fabricated by desiccation, without sintering. [Claim 4] It is a catalyst Plastic solid given in claim 1 which said catalyst contains at least one sort of components chosen from the group which consists of a manganic acid ghost, a nickel oxide, a copper acid ghost, a high silica zeolite, activated carbon, and a ferric acid ghost, and is characterized by said base material being a thing containing at least one sort of components chosen from the group which consists of an aluminum hydroxide, tale, a zeolite, and silica gel thru/or any 1 term of 3.

[Claim 5] For mean particle diameter, mean particle diameter is [the powder of said catalyst / the powder of 0.5 thru/or 30 micrometers, and said base material] a catalyst Plastic solid given in claim 1 to which it is characterized by being 200 micrometers or less of the mean particle diameter of said catalyst powder more than twice thru/or any 1 term of 4.

[Claim 6] The manufacture approach of the catalyst Plastic solid characterized by fabricating the raw material which mixes the powder used as a base material, and the powder of a catalyst with a grain size finer than this base material powder, and contains this mixed powder in a predetermined configuration by extrusion molding.

[Claim 7] The manufacture approach of the catalyst Plastic solid according to claim 6 characterized [said catalyst] for said base material by 10 thru/or containing 80% of the weight 10 thru/or 80% of the weight.

[Claim 8] The manufacture approach of the catalyst Plastic solid according to claim 6 or 7 characterized by drying after said processing, without sintering and considering as a product.

[Claim 9] It is the manufacture approach of a catalyst Plastic solid given in claim 6 which said catalyst contains at least one sort of components chosen from the group which consists of a manganic acid ghost, a nickel oxide, a copper acid ghost, a high silica zeolite, activated carbon, and a ferric acid ghost, and is characterized by said base material being a thing containing at least one sort of components chosen from the group which consists of an aluminum hydroxide, tale, a zeolite, and silica gel thru/or any 1 term of 8. [Claim 10] For mean particle diameter, mean particle diameter is [the powder of said catalyst / the powder of 0.5 thru/or 30 micrometers, and said base material] the manufacture approach of a catalyst Plastic solid given in claim 6 to which it is characterized by being 200 micrometers or less of the mean particle diameter of said catalyst powder more than twice thru/or any 1 term of 9.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the catalyst Plastic solid used as an odor removal filter of the ozone filter from which a catalyst decomposes and ozone is removed, and an offensive odor etc., and its manufacture approach.

[Description of the Prior Art] As a conventional catalyst Plastic solid, although an ozone filter is well-known (JP,8-126816,A), this conventional catalyst Plastic solid processes a base material into a Plastic solid beforehand, coats a catalyst component on it, and is using it as the catalyst Plastic solid.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, after the above-mentioned conventional catalyst Plastic solid processes a base material into a Plastic solid, it needs the process which makes a catalyst component support for the front face of this base material, and has the fault that a production process is complicated.

[0004] While this invention is made in view of this trouble and the catalyst engine performance is excellent, it aims at offering the catalyst Plastic solid which can be manufactured easily and promptly, and its manufacture approach.

[Means for Solving the Problem] The catalyst Plastic solid concerning this invention mixes the powder used as a base material, and the powder of a catalyst with a grain size finer than this base material powder, and is characterized by being fabricated by extrusion molding of the raw material containing this mixed powder.

[0006] Moreover, the manufacture approach of the catalyst Plastic solid concerning this invention mixes the powder used as a base material, and the powder of a catalyst with a grain size finer than this base material powder, and is characterized by fabricating the raw material containing this mixed powder in a predetermined configuration by extrusion molding.

[0007] It is desirable in said catalyst 10 thru/or to contain said base material 80% of the weight 10 thru/or 80% of the weight.

[0008] Moreover, the catalyst Plastic solid of this invention can be fabricated by desiccation, without sintering.

[0009] Said catalyst contains at least one sort of components chosen from the group which consists of a manganic acid ghost, a nickel oxide, a copper acid ghost, a high silica zeolite, activated carbon, and a ferric acid ghost, and, as for said base material, it is desirable that it is a thing containing at least one sort of components chosen from the group which consists of an aluminum hydroxide, talc, a zeolite, and silica gel.

[0010] The powder of said catalyst of mean particle diameter being [mean particle diameter] twice [more than] as many 200 micrometers or less of the mean particle diameter of said catalyst powder as this is [the powder of 0.5 thru/or 30 micrometers, and said base material] desirable.

[0011] In this invention, not only a catalyst but a base material uses a fine-particles raw material, mixes the fine particles of a catalyst, and the fine particles of a base material, carries out extrusion molding of this mixed powder, and is manufacturing the Plastic solid of a predetermined configuration. Therefore, the manufacture is easy, and a process can be simple and can manufacture promptly.

[0012] In this case, when the grain size of the fine-particles raw material used as a catalyst and a base material is comparable, on the occasion of kneading and an extrusion process, a catalyst distributes to a Plastic solid at homogeneity, and a catalyst comes to exist also in the thick core of a Plastic solid. For this reason, the function of a catalyst is not employed enough efficiently but needs to increase catalyst loadings to the amount of a base material.

[0013] Then, in this invention, by using a catalyst as impalpable powder and combining a base material as the end of coarse powder, when making it impalpable powder focus on the surface section at the time of extrusion, a catalyst component is unevenly distributed on the surface of a Plastic solid, and the extremely excellent catalyst engine performance is obtained. A catalyst component is independent or two or more sort coincidence may be made to contain it.

[0014] When using an oxide as a catalyst component, each may be made to contain as an independent oxide, and you may make it contain in the form of a multiple oxide with other components. Although there is especially no limit about a base material component and oxide system ceramics, such as an alumina, a mullite, cordierite, silica, a zirconia, silicon carbide, a quartz, and titanium oxide, and a non-oxide system ceramic may be used, in order to do the effectiveness of this invention so more notably, it is desirable to choose from the group which consists of an aluminum hydroxide, talc, a zeolite, and silica gel.

[0015] Although the principal components of this invention are the catalyst which is the above-mentioned impalpable powder, and a base material which it is in the end of coarse powder, in order to consider as a Plastic solid, it not only mixes only these components, but it uses a binder and a thickener. Although there are an inorganic binder and an organic binder as a binder, either may be used and both may be used together.

[0016] Although there is especially no limit about the class of an organic binder and thickener, MC (methyl cellulose), CMC (carboxymethyl cellulose), starch, CMS (carboxy methyl starch), HEC (hydroxyethyl cellulose) and HPC (hydroxypropylcellulose), Cyamoposis Gum, gum arabic, xanthan gum, ligninsulfonic acid sodium, ligninsulfonic acid calcium, polyvinyl alcohol, polyacrylic ester, polymethacrylic acid ester, phenol resin, melanin resin, etc. are raised, for example. Although there is especially no limit also about the class of inorganic binder, there are sepiolite, a bentonite, attapulgite, colloidal silica, a colloidal alumina, colloidal titanium, water glass, a hydraulic alumina, gypsum, cement, etc., for example.

[0017] although the raw material as occasion demands also as other components may be used regardless of impalpable powder and the end of coarse powder -- the weight in catalyst impalpable powder and the end of base material coarse powder -- this application -- it is desirable to make it become the range specified by the claim.

[0018] furthermore -- a shaping configuration -- the shape of the shape of a pellet type and a ring, and a honeycomb, the shape of a

sheet, and a line -- it can be made various configurations of an extrusion object, such as accumulation massive.
[0019] Since the organic binder was contained, the catalyst Plastic solid fabricated with the conventional technique by desiccation, without sintering had the problem that a catalyst function fell, in equal catalyst loadings compared with the catalyst Plastic solid fabricated by sintering. Therefore, in order to make a catalyst function fully discover, a lot of catalysts were needed, and raw material cost increases and was not practical. However, since it became possible by this invention to make a catalyst function fully discover with more nearly little catalyst loadings, it became possible to manufacture more the catalyst Plastic solid fabricated by desiccation, without sintering by low cost.

[0020] Hereafter, the reason for presentation definition of each component in this invention is explained.

[0021] At less than 10 % of the weight, a catalyst function is not fully discovered for catalyst powder, 10, or 80-% of the weight catalyst powder. On the other hand, even if catalyst powder contains exceeding 80 % of the weight, the improvement beyond it of a catalyst function is not accepted, but is useless. For this reason, the additions of catalyst powder are 10 thru/or 80 % of the weight preferably, and are 20 thru/or 60 % of the weight more preferably.

[0022] Base material powder; the effectiveness which the catalyst which is impalpable powder at the time of extrusion as 10 thru/or the weight in the end of 80-% of the weight base material coarse powder are less than 10% concentrates on the surface section is not fully discovered. When base material powder exceeds 80%, the amount of catalyst powder decreases relatively and a catalyst function stops on the other hand, being fully discovered. Therefore, the additions in the end of base material coarse powder are 10 thru/or 80 % of the weight preferably, and are 30 thru/or 60 % of the weight more preferably.

[0023] Mean particle diameter of catalyst powder; workability gets worse — since "stickiness" at the time of kneading becomes it intense that 0.5 thru/or 30-micrometer mean particle diameter are less than 0.5 micrometers, extrusion molding becomes difficult, and cleaning of the making machine after extrusion takes time amount. If the mean particle diameter of catalyst powder exceeds 30 micrometers, since the lubricity and plasticity of flux are lost, a lot of organic binders and thickeners are needed, these check the manifestation of a catalyst function, and buildup of raw material cost is brought about, and it is not practical. Therefore, mean particle diameter of catalyst powder is preferably set to 0.5 thru/or 20 micrometers, and is more preferably set to 1 thru/or 10 micrometers. [0024] Mean particle diameter of base material powder; the effectiveness which impalpable powder concentrates on a front face at the time of extrusion as the mean particle diameter of twice [more than] 200-micrometer or less base material powder of the mean particle diameter of catalyst powder is under 2 double [of the mean particle diameter of catalyst powder] is not fully discovered. On the other hand, it is not practical, in order a lot of [since the lubricity and plasticity of a raw material are lost] organic binders and thickeners will be needed, and these will check the manifestation of a catalyst function and to bring about buildup of raw material cost, if the mean particle diameter of base material powder exceeds 200 micrometers. Therefore, as for the mean particle diameter of base material powder exceeds 200 micrometers or less of the mean particle diameter of catalyst powder as this.

[0025]

[Example] Hereafter, the example of this explanation is explained as compared with the example of a comparison. After carrying out optimum dose combination and kneading a well-known binder, a thickener, and a solvent in the raw material which contains a catalyst and a base material in ozone filters, extrusion molding was carried out to the honeycomb configuration of 2 800 cells/inch with the extruder.

[0026] Predetermined time and 100-150 degrees C were made to heat and dry the acquired extrusion-molding object, and the various honeycomb Plastic solids with which presentations differ were acquired. In addition, as other components, the absorptivity polymer was used as a water retention agent sepiolite and if needed [other] as MC (methyl cellulose) and an inorganic binder as an organic binder. It asked for O3 resolvability ability by the approach described below from the acquired Plastic solid. Moreover, about the catalyst for deordorization, extrusion molding was similarly carried out to the shape of a honeycomb of 2 400 cells(es)/inch. [0027] The following tables 1 and 2 show O3 resolvability ability, and the following tables 3 and 4 show deodorant ability. However, the engine performance of the catalyst Plastic solid of an example and the example of a comparison was measured on the following conditions.

(O3 resolvability ability conditions)

1) sample configuration: -- honeycomb, and 800 cells/inch 2, and 10mm 2O3 concentration: -- they are 1 ppm, wind-speed:2.3 m/sec, temperature:45 degree-C, humidity:60%RH3O3 resolvability ability (%) =(1-C0/C1) x 100, however C0:outlet O3 concentration (ppm) and C1:inlet-port O3 concentration (ppm). [in thickness] The needed engine performance is 65% or more preferably 60% or more in 10table 3 cracking severity (24-hour value).

(Deodorant ability conditions)

1) sample configuration: -- 400 cells/inch a honeycomb and 2 or 10mm thickness 2 methyl-mercaptan concentration: -- 100 ppm and SV:90,000h- they are 1, temperature:room temperature, humidity:50-60%RH3 methyl-mercaptan resolvability ability (%) =(1-C0/C1) x100, however C0:outlet methyl mercaptan concentration (ppm) and C1:inlet-port methyl mercaptan concentration (ppm). The needed engine performance is 90% or more preferably 85% or more in the methyl mercaptan cracking severity (30-minute value) of a table 2. [0028]

[A table 1]

表1 (その1) 〇3分解性能条件

			配合量及	少平均粒色	£	
			触媒	群		
No).	MnO ₂	Cu0	Fe ₂ O ₃	NiO	Cu-Mn触媒
	1	3.4μm 50%				
比	2	12.4μm 50%				
JL.	3		4.5μm 40%			
較	4		18.5μm 50%			
例	5			3.8µm 50%		
1991	6			0.5μm 0%		

表1 (その2) 〇。分解性能条件

			配合量	及び平均	粒径	
			f.	性媒群		
No	٥.	MnO ₂	Cu0	Fe ₂ O ₃	NiO	Cu-Mo触媒
比	7				8.5μm 50%	
較例	8					5.7μm 50%
	9	2.4μm 8%				
実施 8	10	2.4μm 50%				
例	11	2.4μm 50%				
	12	2.4µm 50%				

表1 (その3) O₃分解性能条件

			配合量	及び平均	粒径						
			触媒群								
N	ο.	MnO ₂	Cu0	Fe ₂ O ₃	NiO	Cu-Mn触媒					
	13		4.5μm 50%								
-	14	6.3μm 23%		4.3μm 35%							
実施	15				8.5μm 50%						
	16	2.4μm 10%				5.7μm 50%					
例	17		·			5.7μm 60%					
	18	2.4μm 25%				5.7μm 25%					

[0029] [A table 2]

表2 (その1) O₃分解性能条件

			配合量及	び平均粒	径		オゾン分解性能
			基材	#		その他	24hr
No	ο.	A1 (OH) 3	タルク セ・オライト		シリカケール		(%)
	1	2.8μm 44%				6%	48
比	2	2.8μm 44%				6%	40
H.	3	2.8μm 30%	2.0μm 20%			10%	41
較	4	2.8μm 30%		4.3μm 10%		10%	38
例	5	2.8μm 40%				10%	40
נישו	6		2.0μm 8%		2.4μm 35%	7%	39

表2(その2)

O₃分解性能条件

			配合量及	び平均粒	径		オゾン分解性能
			基材	#		その他	24hr
No	ο.	A1 (OH) 3 5N7		セ・オライト	シリカケ*ル		(%)
比	7			4.3μm 10%	8μm 30%	10%	47
較例	8		2.0µm 10%		2.4μm 30%	10%	42
	9	25μm 40%			56 μm 40%	12%	60
実施	10	25μ 8%				42%	64
例	11				56 μ na 40%	10%	68
	12	25μm 44%				6%	71

表2(その3)

O₃分解性能条件

			配合量	及び平均	粒径		オゾン分解性能
			基本		その他	24hr	
No	э.	A1 (OH) 3	タルク	セーオライト	シリカケール	ての他	値 (%)
		25 μ m	22 μ m				
	13	20%	20%			10%	67
		43 μ m	22 μ m	16 µ m			
	14	20%	10%	5%		7%	68
		43 µ m					
実	15	42%				8%	70
		25 µ m	22 μ m	16 µ m			
施	16	16%	10%	5%		9%	71
		25 μ n	22 μ m	16 µ m	56μm		
例	17	16%	5%	5%	4%	10%	72
		15 μ m		16 μ m			
	18	35%		5%		10%	70

[0030] [A table 3]

表3(その1) 脱臭性能条件

			配合量及	び平均粒径	<u> </u>	
			觛	烘 群		
No	٥.	Cu-Mn触媒	Fe Mn触媒	MnO ₂	ハイシリカセ・オライト	活性炭
	1	5.7μm 15%			2.8μm 30%	
比較	2		6.3μm 45%			
例	3			12.4μm 40%		
	4					3.5μm 40%
実	5	5.7μm 8%				
施例	6	5.7μm 40%				

表3 (その2) 脱臭性能条件

			配合量》	なび平均粒	径							
			触媒群									
No	ο.	Cu-Mn触媒	Fe-Mn触媒	MnO ₂	ハイシリカセ・オライト	活性炭						
	7	5.7μm 15%			2.8 μm 30%							
ete	8	5.7μm 45%			2.8 μm 10%							
実	9	5.7μm 17%			2.8μm 37%							
施	10	5.7μm 10%			2.8μm 10%							
例	11		6.3μm 20%			2.8μm 50%						
	12			2.4μm 30%	2.8μm 20%							

[0031] [A table 4]

表4 (その1) 脱臭性能条件

			配合量及	び平均粒	圣	J せき シャ ユック かい.
			メチルメルカプタン 分解性能 30分値(%)			
No	٥.	A1 (OH) 3	タルク	シリカケール	その他	30万個(名)
L/a	1	2.8μm 35%	2.0μm 10%		10%	74
比較	2	2.8μm 35%		2.4μm 10%	10%	76·
例	3	2.8μm 40%	2.0µm 10%		10%	76
	4	2.8μm 30%	2.0µm 10%	2.4μm 10%	10%	68
実	5	25μm 60%		56 μ m 20%	12%	88
施例	6	25μm 8%			52%	85

表4(その2) 脱臭性能条件

		Ē	Jエ#.J#.みつ [®] おり,			
			メチルメルカファダン 分解性能 30分値(%)			
No	ο,	A1 (OH) 3	タルク	シリカケ・ル	その他	30万值(26)
	7	43μm 35%	22 μ m 10%		10%	94
etr.	8	43μm 35%			10%	95
実	9	43 μ m 25%	22 μ m 10%		11%	94
施	10	43μm 40%	22 μ m 10%	56 μ m 15%	15%	91
例	11	43 μm 20%			10%	96
	12	43 μ m 30%	22 μ m 5%	56 μ m 5%	10%	95

In the tables 1 and 2 which examined O3 resolvability ability, No.1-8 are an example of a comparison and No.9-18 are the example of this invention. It explains per each sample below at a detail. Example No.of comparison 1 has the mean particle diameter of the aluminum hydroxide which is a base material smaller than the mean particle diameter of a catalyst, and the desired engine performance is not obtained. Since the mean particle diameter of the aluminum hydroxide which is a base material of example No.of comparison 2 is smaller than the mean particle diameter of a catalyst, the desired engine performance is not obtained. Since the mean particle diameter of the aluminum hydroxide which is a base material, and talc of example No. of comparison 3 is smaller than the mean particle diameter of a catalyst, the desired engine performance is not obtained. Since the mean particle diameter of the aluminum hydroxide which is a base material, and a zeolite of example No. of comparison 4 is smaller than the mean particle diameter of a catalyst, the desired engine performance is not obtained. Example No. of comparison 5 have the mean particle diameter of the aluminum hydroxide which is a base material smaller than the mean particle diameter of a catalyst, and the desired engine performance is not obtained. Since the mean particle diameter of the talc which is a base material, and silica gel of example No.of comparison 6 is smaller than the mean particle diameter of a catalyst, the desired engine performance is not obtained. Since the mean particle diameter of the zeolite which is a base material, and silica gel of example No.of comparison 7 is smaller than the mean particle diameter of a catalyst, the desired engine performance is not obtained. Since the mean particle diameter of the talc which is a base material, and silica gel of example No. of comparison 8 is smaller than the mean particle diameter of a catalyst, the desired engine performance is not obtained.

[0032] On the other hand, the mean particle diameter of a catalyst group and the mean particle diameter of a base material group of both example No.9-18 are within the limits of the application for patent of the invention in this application, and the ozonolysis engine performance satisfies the desired engine performance. In addition, since a catalyst content is less than 10%, the desired engine performance is a little inferior in example No.9. Since a base material content is less than 10%, the desired engine performance is a little inferior in example No.10.

[0033] On the other hand, in the table 3 which examined deodorant ability, No.1-4 are an example of a comparison and No.5-12 are the example of this invention. It explains per each sample below at a detail. Since the mean particle diameter of the aluminum hydroxide which is a base material, and talc of example No.0f comparison 1 is smaller than the mean particle diameter of a Cu-Mn catalyst and a high silica zeolite, the desired engine performance is not obtained. Since the mean particle diameter of the aluminum hydroxide which is a base material, and silica gel of example No.0f comparison 2 is smaller than the mean particle diameter of a catalyst, the desired engine performance is not obtained. Since the mean particle diameter of the aluminum hydroxide which is a base material, and talc of example No.0f comparison 3 is smaller than the mean particle diameter of a catalyst, the desired engine performance is not obtained. Since the mean particle diameter of the aluminum hydroxide which is a base material, talc, and silica gel of example No.0f comparison 4 is smaller than the mean particle diameter of activated carbon, the desired engine performance is not obtained.

[0034] On the other hand, the mean diameter of a catalyst group and the mean diameter of a base material group are within the limits of an application for patent, and, as for both the examples 5-12, the deodorant ability of methyl mercaptan satisfies the desired engine

performance. In addition, since a catalyst content is less than 10%, the desired engine performance is a little inferior in example No.5. Since a base material content is less than 10%, the desired engine performance is a little inferior in example No.6.

[Effect of the Invention] As explained above, the catalyst Plastic solid concerning this invention can be manufactured easily and promptly while the catalyst engine performance is excellent.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

10-099696

(43)Date of publication of application: 21.04.1998

(51)Int.Cl.

B01J 35/04 B01D 53/86 B01D 53/86 B01J 23/34 B01J 23/72 B01J 23/755 B01J 23/889 B01J 29/06 B01J 29/064

B01J 29/076

(21)Application number: 08-259924

(22)Date of filing:

30.09.1996

(71)Applicant: KOBE STEEL LTD

(72)Inventor: HAYASHI TAKASHI

ARAI KIYOSHI

KOBAYASHI KOICHI

(54) CATALYTIC FORM AND ITS MANUFACTURE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalytic form which has excellent catalytic performance and can be manufactured easily and rapidly, and its manufacturing method. SOLUTION: The catalytic form is obtained by mixing powder to be a base with catalytic powder having particle size smaller than the base powder and extrusion molding the material including the mixed powder. The catalytic form includes 10–80wt.% of the catalyst and 10–80wt.% of the base, and is formed not by sintering but by drying. The catalysts comprises manganese oxides, nickel oxides, copper oxides, high-silica zeolite, active carbon or iron oxides, and the base comprises aluminum hydroxide, talc, zeolite or silicagel. An average particle diameter of the catalytic powder is 0.5–30μm and an average particle diameter of the base material is at least two times the diameter of the catalytic powder and 200μm or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-99696

(43)公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51) Int.Cl.6		識別記号		FΙ					
B01J	35/04	301		B 0	1 J 3	35/04		301N	
B01D	53/86				2	23/34		ZABA	
		ZAB			:	23/72		ZABA	
B01J	23/34	ZAB			2	29/06		ZABA	
	23/72	ZAB				29/064		ZABA	
			審查請求	未請求	蘭求」	頃の数10	OL	(全 14 頁)	最終頁に続く
(21)出願番	身	特膜平8-259924		(71)	出願人	000001	199		
						株式会			
(22) 出願日		平成8年(1996)9月30日				兵庫県	神戸市	中央区脇浜町	1丁目3番18号
				(72) 3	発明者	林隆	志		
						神奈川	県藤沢	市宫前字裏河	内100番1 株
						式会社	神戸製	剛所藤沢事業	所内
				(72)	発明者	荒井 :	喜代志		
						神奈川	県藤沢	市宮前字裏河	内100番1 株
						式会社	神戸製	阿所藤沢事衆	所内
				(72)	発明者	小林	冝—		
						神奈川	県藤沢	市宮前字裏河	内100番1 株
						式会社	神戸製	網所藤沢事業	所内
				1					

(54) 【発明の名称】 触媒成形体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 触媒性能が優れていると共に、容易にかつ迅速に製造するととができる触媒成形体及びその製造方法を提供する。

【構成要件】 触媒成形体は、基材となる粉末と、この基材粉末より粒度が細かい触媒の粉末とを混合し、この混合粉末を含む原料の押出成形により成形されたものである。前記触媒は10万至80重量%会育する。そして、この触媒成形体は焼結せずに乾燥により成形されたものである。前記触媒はマンガン酸化物、ニッケル酸化物、銅酸化物、ハイシリカゼオライト、活性炭又は鉄酸化物であり、前記基材は水酸化アルミニウム、タルク、ゼオライト又はシリカゲルである。そして、前記触媒の粉末は平均粒径が0.5万至30μm、前記基材の粉末は平均粒径が前記触媒粉末の平均粒径の2倍以上200μm以下である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材となる粉末と、この基材粉末より粒 度が細かい触媒の粉末とを混合し、この混合粉末を含む 原料の押出成形により成形されたものであることを特徴 とする触媒成形体。

1

【請求項2】 前記触媒を10乃至80重量%、前記基 材を10乃至80重量%含有することを特徴とする請求 項1に記載の触媒成形体。

【請求項3】 焼結せずに乾燥により成形されたもので あることを特徴とする請求項1又は2に記載の触媒成形 10

【請求項4】 前記触媒はマンガン酸化物、ニッケル酸 化物、銅酸化物、ハイシリカゼオライト、活性炭及び鉄 酸化物からなる群から選択された少なくとも1種の成分 を含有し、前記基材は水酸化アルミニウム、タルク、ゼ オライト及びシリカゲルからなる群から選択された少な くとも1種の成分を含有するものであることを特徴とす る請求項1乃至3のいずれか1項に記載の触媒成形体。

【請求項5】 前記触媒の粉末は平均粒径が0.5乃至 平均粒径の2倍以上200μm以下であることを特徴と する請求項1乃至4のいずれか1項に記載の触媒成形 体。

【請求項6】 基材となる粉末と、との基材粉末より粒 度が細かい触媒の粉末とを混合し、この混合粉末を含む 原料を押出成形により所定の形状に成形することを特徴 とする触媒成形体の製造方法。

【請求項7】 前記触媒を10乃至80重量%、前記基 材を10乃至80重量%含有することを特徴とする請求 項6に記載の触媒成形体の製造方法。

【請求項8】 前記加工後、焼結せずに乾燥して製品と することを特徴とする請求項6又は7に記載の触媒成形 体の製造方法。

【請求項9】 前記触媒はマンガン酸化物、ニッケル酸 化物、銅酸化物、ハイシリカゼオライト、活性炭及び鉄 酸化物からなる群から選択された少なくとも1種の成分 を含有し、前記基材は水酸化アルミニウム、タルク、ゼ オライト及びシリカゲルからなる群から選択された少な くとも1種の成分を含有するものであることを特徴とす る請求項6乃至8のいずれか1項に記載の触媒成形体の 40 い。 製造方法。

【請求項10】 前記触媒の粉末は平均粒径が0.5乃 至30μm、前記基材の粉末は平均粒径が前記触媒粉末 の平均粒径の2倍以上200μm以下であることを特徴 とする請求項6乃至9のいずれか1項に記載の触媒成形 体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明はオゾンを触媒により

タ等として使用される触媒成形体及びその製造方法に関 する。

[0002]

【従来の技術】従来の触媒成形体としては、オゾンフィ ルタが公知であるが(特開平8-126816号公 報)、この従来の触媒成形体は、予め基材を成形体に加 工し、その上に触媒成分をコーティングして触媒成形体 としている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の 従来の触媒成形体は、基材を成形体に加工した後、との 基材の表面に触媒成分を担持させる工程が必要であり、 製造工程が煩雑であるという欠点がある。

【〇〇〇4】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたも のであって、触媒性能が優れていると共に、容易にかつ 迅速に製造するととができる触媒成形体及びその製造方 法を提供することを目的とする。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明に係る触媒成形体 30μm、前記基材の粉末は平均粒径が前記触媒粉末の 20 は、基材となる粉末と、この基材粉末より粒度が細かい 触媒の粉末とを混合し、この混合粉末を含む原料の押出 成形により成形されたものであることを特徴とする。

> [0006]また、本発明に係る触媒成形体の製造方法 は、基材となる粉末と、この基材粉末より粒度が細かい 触媒の粉末とを混合し、との混合粉末を含む原料を押出 成形により所定の形状に成形することを特徴とする。

> 【0007】前記触媒を10乃至80重量%、前記基材 を10乃至80重量%含有することが好ましい。

[0008]また、本発明の触媒成形体は、焼結せずに 30 乾燥により成形することができる。

【0009】前記触媒はマンガン酸化物、ニッケル酸化 物、銅酸化物、ハイシリカゼオライト、活性炭及び鉄酸 化物からなる群から選択された少なくとも 1 種の成分を 含有し、前記基材は水酸化アルミニウム、タルク、ゼオ ライト及びシリカゲルからなる群から選択された少なく とも1種の成分を含有するものであることが好ましい。 【0010】前記触媒の粉末は平均粒径が0.5乃至3 0 μm、前記基材の粉末は平均粒径が前記触媒粉末の平 均粒径の2倍以上200μm以下であることが好まし

[0011] 本発明においては、触媒だけではなく、基 材も粉体原料を使用し、触媒の粉体と基材の粉体とを混 合し、この混合粉末を押出成形して、所定の形状の成形 体を製造している。従って、その製造が容易であり、工 程が簡素で迅速に製造することができる。

【0012】との場合に、触媒と基材となる粉体原料の 粒度が同程度の場合、混練及び押出工程に際し、触媒が 成形体に均一に分散して、触媒が成形体の肉厚中心部に も存在するようになる。このため、触媒の機能が十分生 分解して除去するオゾンフィルタ及び悪臭の脱臭フィル 50 かされず、基材の量に対して触媒配合量を増やす必要が

ある。

【0013】そこで、本発明においては、触媒を微粉末 とし、基材を粗粉末として組み合わせることにより、押 出時に微粉末が表面部に集中するようにすることによ り、触媒成分が成形体の表面に偏在し、極めて優れた触 媒性能が得られる。触媒成分は単独で、あるいは2種以 上同時に含有させても良い。

【0014】触媒成分として酸化物を用いる場合はいず れも単独の酸化物として含有させてもよく、他の成分と の複合酸化物の形で含有させてもよい。基材成分に関し 10 ては特に制限はなく、アルミナ、ムライト、コージェラ イト、珪石、ジルコニア、炭化珪素、石英、酸化チタン 等の酸化物系セラミック、及び非酸化物系セラミックを 使用してもよいが、本発明の効果をより顕著に奏するた めに、水酸化アルミニウム、タルク、ゼオライト及びシ リカゲルからなる群から選択するのが好ましい。

[0015] 本発明の主成分は上記の微粉末である触媒 と粗粉末である基材であるが、これらの成分のみを単に 混合するだけでなく、成形体とするためには、結合剤及 び増粘剤を使用する。結合剤としては無機結合剤及び有 20 量%である。 機結合剤があるが、いずれか一方を使用しても良いし、 両者を併用してもよい。

【0016】有機結合剤及び増粘剤の種類については特 に制限はないが、例えば、MC(メチルセルロース)、 CMC (カルボキシメチルセルロース)、澱粉、CMS (カルボキシメチルスターチ)、**HEC**(ヒドロキシエ チルセルロース)、HPC(ヒドロキシプロビルセルロ ース)、グアガム、アラビアゴム、キサンタンガム、リ グニンスルホン酸ナトリウム、リグニンスルホン酸カル シウム、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸エステ ル、ポリメタクリル酸エステル、フェノール樹脂、メラ ニン樹脂等が上げられる。無機結合剤の種類についても 特に制限はないが、例えば、セピオライト、ベントナイ ト、アタパルジャイト、コロイダルシリカ、コロイダル アルミナ、コロイダルチタン、水ガラス、水硬性アルミ ナ、セッコウ、セメント等がある。

【0017】その他の成分としても、必要に応じた原料 を微粉末、粗粉末を問わず使用してもよいが、触媒微粉 末と基材粗粉末の重量が本願特許請求の範囲にて規定す る範囲となるようにすることが望ましい。

【0018】更に、成形形状については、ペレット状、 リング状、ハニカム状、シート状及び線状押出物の集積 塊状等のような種々の形状にすることができる。

【0019】従来技術では、焼結せずに乾燥により成形 された触媒成形体は有機結合剤が含まれているために、 等しい触媒配合量では、焼結により成形された触媒成形 体に比べて、触媒機能が低下するという問題があった。 従って、触媒機能を十分に発現させるために多量の触媒 が必要になり、原料コストが増大し実用的でなかった。 しかし、本発明により、より少量の触媒配合量で触媒機 50

能を十分に発現させることが可能になったため、焼結せ ずに乾燥により成形された触媒成形体をより低コストで

製造するととが可能になった。

【0020】以下、本発明における各成分の組成限定理 由について説明する。

【0021】触媒粉末、10乃至80重量%

触媒粉末が10重量%未満では触媒機能が十分に発現し ない。一方、触媒粉末が80重量%を超えて含有されて も触媒機能のそれ以上の向上は認められず、無駄であ る。とのため触媒粉末の添加量は好ましくは10乃至8 0重量%であり、より好ましくは20乃至60重量%で ある。

【0022】基材粉末;10乃至80重量%

基材粗粉末の重量が10%未満であると、押し出し時に 微粉末である触媒が表面部に集中する効果が十分に発現 しない。一方、基材粉末が80%を超えると、相対的に 触媒粉末の量が少なくなり、触媒機能が十分に発現しな くなる。従って、基材粗粉末の添加量は好ましくは10 乃至80重量%であり、より好ましくは30乃至60重

【0023】触媒粉末の平均粒径;0.5乃至30μm 平均粒径が0. 5μm未満であると、混練時の「べとつ き」が激しくなるために押し出し成形が困難になり、ま た押し出し後の成形機の清掃に時間がかかる等、作業性 が悪化する。触媒粉末の平均粒径が30μmを超える と、フラックスの潤滑性及び可塑性が失われるために多 量の有機結合剤及び増粘剤が必要になり、これらが触媒 機能の発現を阻害し、また原料コストの増大をもたら し、実用的でない。従って、触媒粉末の平均粒径は好ま しくは0. 5乃至20μmとし、より好ましくは1乃至 10 μmとする。

【0024】基材粉末の平均粒径:触媒粉末の平均粒径 の2倍以上200μm以下

基材粉末の平均粒径が触媒粉末の平均粒径の2倍未満で あると、押出時に微粉末が表面に集中する効果が十分に 発現されない。一方、基材粉末の平均粒径が200 µm を超えると、原料の潤滑性及び可塑性が失われるため に、多量の有機結合剤及び増粘剤が必要になり、これら が触媒機能の発現を阻害し、また原料コストの増大をも たらすため、実用的でない。従って、基材粉末の平均粒 径は触媒粉末の平均粒径の2倍以上200 µm以下であ ることが好ましい。

[0025]

【実施例】以下、本説明の実施例について、その比較例 と比較して説明する。オゾンフィルタ用に触媒及び基材 を含有する原料に、公知の結合剤、増粘剤及び溶媒を適 量配合し、混練した後、押出機により、800cells/in ch'のハニカム形状に押出成形した。

【0026】得られた押出成形体を所定時間、100~ 150°Cに加熱して乾燥させ、組成が異なる種々のハニ

カム成形体を得た。なお、その他の成分としては、有機 バインダーとしてMC(メチルセルロース)、無機バイ ンダーとしてセピオライト、その他必要に応じて保水剤 として吸水性ポリマーを使用した。得られた成形体に対 し、以下に述べる方法で〇,分解性能を求めた。また、 脱臭用触媒については同様に400cells/inch2のハニ カム状に押出成形した。

【0027】下記表1及び2は0,分解性能を示し、下 記表3及び4は脱臭性能を示す。但し、実施例及び比較 例の触媒成形体の性能は下記条件で測定した。

(〇,分解性能条件)

- 1) サンブル形状: ハニカム、800 cells/inch²、厚
- 2) O, 濃度: 1 p p m、風速: 2. 3 m/sec、温度: 4 5℃、湿度:60%RH
- 3) O,分解性能(%) = (1-C。/C,)×100

但し、C。: 出口O₃濃度(ppm)、C₁:入口O₃濃度*

* (ppm)である。必要となる性能は表1の〇,分解率 (24時間値)で60%以上、好ましくは65%以上で

(脱臭性能条件)

- 1) サンプル形状: ハニカム、400 cells/inch²、1 Omm 厚さ
- 2) メチルメルカプタン濃度: 100ppm、SV:9
- 0、000h-1、温度:室温、湿度:50~60%RH
- 3) メチルメルカプタン分解性能(%)=(1-C。/ 10 C_1) × 1 0 0

但し、C。: 出口メチルメルカプタン濃度(ppm)、 $C_1:$ 入口メチルメルカブタン濃度(ppm)である。 必要となる性能は表2のメチルメルカプタン分解率(3 0分値) で85%以上、好ましくは90%以上である。 [0028]

【表1】

O』分解性能条件 表1 (その1)

			配合量及	人平均粒征	Ě	
			触媒	群		
Νc).	MnO₂	Cu0	Fe ₂ O ₃	NiO	Cu-Mn触媒
	1	3.4µm 50%				
	2	12.4μm 50%				
比	3		4.5μm 40%			
較	4		18.5µm 50%			
I mi	5			3.8μm 50%		
例	6			0.5μm 0%		

表1 (その2) 〇,分解性能条件

		配合量及び平均粒径						
			A	集業				
No).	MnO ₂	Cu0	Fe ₂ O ₂	NiO	Cu-Mo触媒		
比	7				8.5μm 50%			
較例	8					5. 7 μ m 50 %		
	9	2.4μm 8%						
実施 8	10	2.4μm 50%						
例	11	2.4μm 50%						
	12	2.4μm 50%						

表1 (その3) 〇。分解性能条件

			配合量	及び平均	粒径	
			A	快棋群		
No) .	MnO ₂ CuO Fe ₂ O ₃ NiO			Cu-Mn触媒	
	13		4.5μm 50%			
	14	6.3μm 23%		4.3μm 35%		
実	15				8.5μm 50%	
施	16	2.4μm 10%				5.7μ m 50%
例	17					5.7μm 60%
	18	2.4μm 25%				5.7μm 25%

【表2】

[0029]

表2(その1) O₃分解性能条件

			オゾン				
			その他	24hr			
No	٠.	Al (OH) ₃	タルク	セ・オライト	シリカケ゜ル	その個	(%)
	1	2.8μm 44%				6%	48
	2	2.8μm 44%				6%	40
比	3	2.8μm 30%	2.0μm 20%			10%	41
較	4	2.8μm 30%		4.3μm 10%		10%	38
/el	5	2.8µm 40%				10%	40
例	6		2.0µm 8%		2.4μm 35%	7%	39

表2 (その2) O₃分解性能条件

			配合量及び平均粒径							
			基材	#		その他	分解性能 24hr 値			
Νc	.	A1 (OH) ₃	タルク	セ・オライト	シリカケ・ル	ی روی	(%)			
比	7			4.3μm 10%	8 μ m 30%	10%	47			
較例	8		2.0µm 10%		2.4μ 30%	10%	42			
	9	25 μ n 40%			56 μ m 40%	12%	60			
実施	10	25 μ n 8%				42%	64			
例	11				56 μ m 40%	10%	68			
	12	25 μ m 44%				6%	71			

表2 (その3)

O。分解性能条件

			配合量及び平均粒径							
			基本		その他	分解性能 24hr 値				
No) .	A1 (0E) 3	タルク	セ・オライト	シリカケ・ル	وارفع ع	(%)			
	13	25 μ m 20%	22 μ m 20 %			10%	67			
	14	43 μ m 20%	22 μ m 10%	16μm 5%		7%	68			
実	15	43 μ m 42%				8%	70			
施	16	25μm 16%	22 μ m 10%	16μm 5%		9%	71			
例	17	25 μ m 16%	22 μ m 5%	16μm 5%	56μm 4%	10%	72			
	18	15 μ ≡ 35%		16μm 5%		10%	70			

【表3】

[0030]

表3(その1)

17

脱臭性能条件

			配合量及	び平均粒径	£						
			触媒群								
No	٥.	Cu-Nn触媒	ハイシリカセ・オライト	活性炭							
Life	1	5. 7 μ m 15%			2.8 μm 30%						
比較	2		6.3μm 45%								
9 9j	3			12.4μm 40%							
	4					3.5µ∎ 40%					
実	5	5.7μm 8%									
施例	6	5.7μm 40%									

表3 (その2)

脱臭性能条件

			配合量及び平均粒径								
			触媒群								
No) .	Cu-Mn触媒	Pe-Mn触媒	МпО ₂	ハイシリカセ*オライト	活性炭					
	7	5.7μm 15%			2.8 μ m 30%						
	8	5.7μm 45%			2.8μm 10%						
実	9	5.7μm 17%			2.8μm 37%						
施	10	5.7μm 10%			2.8µ 10%						
例	11		6.3μm 20%			2.8μm 50%					
	12			2.4μm 30%	2.8μ 20%						

【表4】

[0031]

表4 (その1) 脱臭性能条件

			配合量及	メチルメルカフ。 タン		
				分解性能 30分値(%)		
No).	A1 (OH) 3	タルク	シリカケール	その他	3077118 (707
140	1	2.8μm 35%	2.0μm 10%		10%	74
比較	2	2.8µ≡ 35%		2.4μm 10%	10%	76
例	3	2.8µ 40%	2.0μm 10%		10%	76
	4	2.8µ≡ 30%	2.0μm 10%	2.4μm 10%	10%	68
実 #	5	25 μ m 60%		56μm 20%	12%	88
施例	6	25μm 8%			52%	85

表4(その2) 脱臭性能条件

		É	配合量及び平均粒径					
			基材	群	メチルメルカフ [*] タン 分解性能 30分値(%)			
No	.	A1 (0H) 3	タルウ	シリカケ・ル	その他	00)) E (70)		
	7	43 μ m 35%	22 μ m 10%		10%	94		
実	8	43 μ m 35%			10%	95		
关	. 9	43 μ m 25%	22 μ m 10%		11%	94		
施	10	43μm 40%	22μm 10%	56μm 15%	15%	91		
例	11	43 μ m 20%			10%	96		
	12	43 μ∎ 30%	22 μ m 5%	56μm 5%	10%	95		

 O_3 分解性能を試験した表1、2において、No.1~ 8は比較例であり、No. 9~18が本発明の実施例で ある。以下に各サンプルにつき詳細に説明する。比較例 No. 1は基材である水酸化アルミニウムの平均粒径が 触媒の平均粒径より小さいものであり、所望の性能は得 られていない。比較例No. 2は基材である水酸化アル ミニウムの平均粒径の方が、触媒の平均粒径より小さい ため所望の性能は得られない。比較例No. 3は基材で ある水酸化アルミニウム及びタルクの平均粒径の方が触 媒の平均粒径より小さいため、所望の性能は得られな い。比較例No. 4は基材である水酸化アルミニウム及 びゼオライトの平均粒径の方が触媒の平均粒径より小さ いため、所望の性能は得られない。比較例No. 5は基 材である水酸化アルミニウムの平均粒径が触媒の平均粒 径より小さいものであり、所望の性能は得られない。比 較例No. 6は基材であるタルク及びシリカゲルの平均 粒径の方が触媒の平均粒径より小さいため、所望の性能 は得られない。比較例No.7は基材であるゼオライト 及びシリカゲルの平均粒径の方が触媒の平均粒径より小 さいため、所望の性能は得られない。比較例No.8は 基材であるタルク及びシリカゲルの平均粒径の方が触媒 の平均粒径より小さいため、所望の性能は得られない。

【0032】これに対し、実施例No.9~18は触媒 群の平均粒径及び基材群の平均粒径が共に本願発明の特 許請求の範囲内であり、オゾン分解性能は所望の性能を満足する。尚、実施例No.9は触媒含有量が10%未満のため、所望の性能がやや劣る。実施例No.10は30 基材含有量が10%未満のため、所望の性能がやや劣る。

【0033】一方、脱臭性能を試験した表3において、No.1~4は比較例であり、No.5~12が本発明の実施例である。以下に各サンプルにつき詳細に説明する。比較例No.1は基材である水酸化アルミニウム及びタルクの平均粒径の方がCu一Mn触媒及びハイシリカゼオライトの平均粒径より小さいため、所望の性能が得られない。比較例No.2は基材である水酸化アルミニウム及びシリカゲルの平均粒径の方が触媒の平均粒径40より小さいため、所望の性能は得られない。比較例No.3は基材である水酸化アルミニウム及びタルクの平均粒径の方が触媒の平均粒径より小さいため、所望の性能は得られない。比較例No.4は基材である水酸化アルミニウム、タルク及びシリカゲルの平均粒径の方が活性炭の平均粒径より小さいため、所望の性能は得られていない。

[0034] これに対し、実施例5~12は触媒群の平均粒径及び基材群の平均粒径が共に特許請求の範囲内であり、メチルメルカプタンの脱臭性能は所望の性能を満50 足する。尚、実施例No.5は触媒含有量が10%未満

のため、所望の性能がやや劣る。実施例No. 6は基材 含有量が10%未満のため、所望の性能がやや劣る。 [0035]

* 【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る触媒 成形体は、触媒性能が優れていると共に、容易にかつ迅 速に製造することができる。

(51)Int.Cl. ⁶ B 0 1 J 23/75	識別記 号 S	F I B O 1 J	29/076	ZABA	
23/889	9	B 0 1 D	53/36	Н	
29/06	ZAB			ZABF	
29/06	4 ZAB	B 0 1 J	23/74	3 2 1	
29/07	6 Z A B		23/84	3 1 1	